

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-204750

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月27日

G 03 G 9/08

7144-2H

G 03 G 9/08

3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 平2-337541

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内  
⑲ 発 明 者 出 水 一 郎 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内  
⑳ 発 明 者 中 村 光 俊 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
ミノルタカメラ株式会社内  
㉑ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
社  
㉒ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 流動化剤を含有するトナーにおいて、流動化剤が疎水化度分布を有する無機微粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2. 流動化剤は、全疎水化度 $X_1$ (%)が20%~80%の範囲にあり、ぬれ特性が5%以上となるときの疎水化度 $X_2$ と全疎水化度 $X_1$ との差( $\Delta X$ )が15%以上の開きを有する疎水化度分布を有することを特徴とする請求項1記載のトナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する静電荷像現像用トナーに関する。

従来技術

電子写真においては、トナーとキャリアとの混合系現像剤を用いたカスケード現像法(アメリカ

合衆国特許(USP)第2297691号、USP第2618552号)もしくは磁気ブラシ現像法(USP第2832311号)によるか、又はトナーのみからなる現像剤を用いたタッチダウン現像法(USP第4121931号)、非磁性一成分現像法(USP第3731146号)などにより、静電荷像を可視化して又は静電荷像を反転現像により可視化して高品質な安定した画像をえる。

これらの現像法に適用するトナーとしては、バインダーとしての熱可塑性樹脂に帯電制御剤としての染料、着色剤としての顔料また融型剤としてワックス等を加えて混練、粉碎、分級を行い平均粒径が4~25 $\mu$ mのトナー粒子としたものが用いられている。そして一般的にトナーに流動性を付与したりクリーニング性を向上させたりするためにシリカ、酸化チタンや酸化アルミナ等の無機微粉末が添加される。

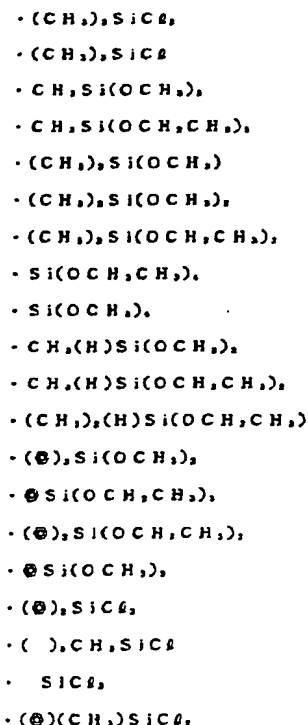
これらの無機微粉末は親水性であり、その結果トナーの流動性や摩擦帯電性に悪影響が大きい影響する。このような環境条件の影響を防ぐため、こ

これらの無機微粉末の表面を疎水化剤を用いて表面処理したものをを用いてトナーとし、複写機等の現像装置に適用するのが普通である(USP第3720617号、特公昭54-20344号公報)。

これらの疎水化剤としては、一般的シランカップリング剤が使用されている。例えば二酸化ケイ素粒子の表面の水酸基をシランカップリング剤から誘導されるシラノール基との間で反応して疎水化されている。疎水化度については特公平1-22616号公報で開示されているが十分とはいえず、帯電の立ち上がりや均一性および安定性などに問題がある。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、疎水化剤を用いて疎水化度分布を有するように、表面処理した無機微粉末をトナーに含有させることにより、トナー流動性さらにはトナーの帯電立ち上がり性や均一性に優れ又帯電の環境安定性に優れたトナーを得るに至り本発明を完成した。



#### 課題を解決するための手段

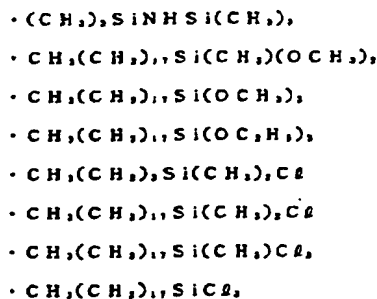
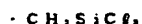
本発明は疎水化度分布を有する現像剤用無機微粒子を含有することを特徴とする静電荷現像剤用トナーに関する。

無機微粒子としては、乾式法又は湿式法で製造した二酸化ケイ素(無水)、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩、二酸化チタン、アルミナ炭酸カルシウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛など、又はその複合物を含む。

これらの無機微粒子の平均粒径は1 $\mu\text{m}$ ~2 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ である。

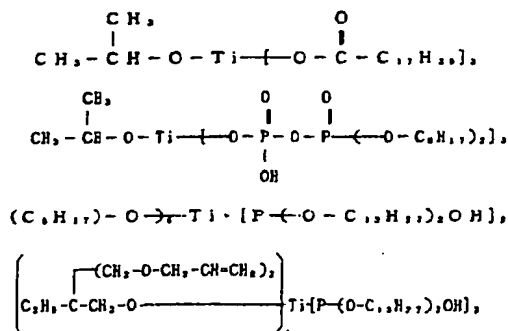
本発明においては無機微粒子は、疎水化度分布を有するように疎水化剤で疎水化処理を施す。

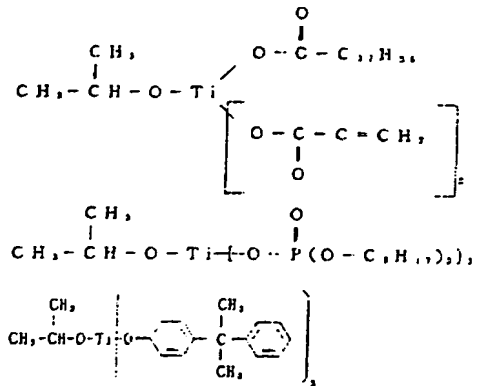
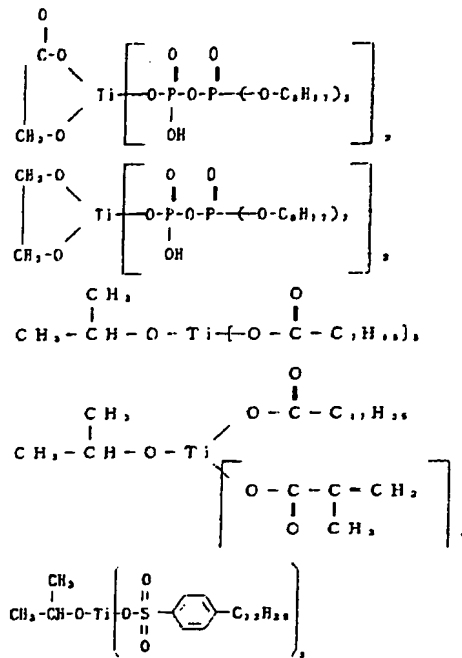
疎水化剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミネート系等の各種のカップリング剤及びシリコンオイル等が用いられる。シラン系ではクロロシラン、アルキルシラン、アルコキシシラン、シラザン等を挙げることもできる。具体的に例えば



等を挙げることもできる。

チタネート系では例えば

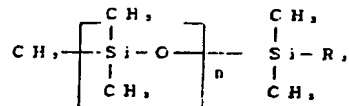




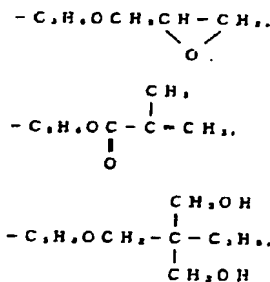
等を挙げることができる。

シリコンオイル系では、例えば

一般式 [I]:



[式中、Rは-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、OH、



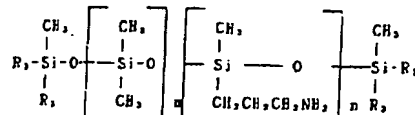
を表わす]

一般式 [II]:



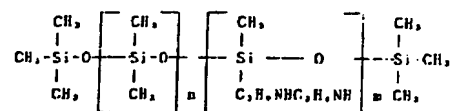
[式中、R<sub>1</sub>は-CH<sub>3</sub>、-Hを表わす]

一般式 [III]:

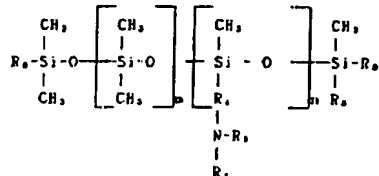


[式中、R<sub>2</sub>は-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>を表わす]

一般式 [IV]:



一般式 [V]:



[式中、R<sub>3</sub>はアルキル基、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素、アルキル基又は-R<sub>6</sub>、-NH<sub>2</sub> (R<sub>6</sub>:アルキル基)、R<sub>7</sub>はメチル基又はメトキシ基を表わす]

等を挙げることができ特に限定するものではない。

疎水化剤を用いて無機微粉末の表面を処理するには、次のような方法による。まず、疎水化剤単独か又はテトラヒドロフラン (THF)、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンあるいはアセトン等の溶剤を用いて混合希釈し、無機微粉末をブレンダー等で強制的に攪拌しつつカップリング剤の希釈液を滴下したりスプレーしたりして加え充

特開平4-204750 (4)

分混合する。次に得られた混合物をバット等に移してオープンに入れ加熱乾燥させる。その後再びブレンダーにて攪拌し充分に解砕する。このような方法において各々の疎水化剤は同時に用いて処理してもよい。このような乾式法の他に無機微粉末を疎水化剤を有機溶剤を溶かした溶液に投渡し、乾燥させ解砕するというような湿式による処理法もある。

また、無機微粉末は、上記疎水化処理を施す前に、100℃以上で加熱処理した方が望ましい。

無機微粒子に上記のような疎水化処理を施し、疎水化度の分布を付与するには、まず所定量の無機微粉末をブレンダー等によって攪拌しながら疎水化剤またはその希釈混合液を滴下またはスプレー等によって加え十分に混合する。そしてさらに所定量の無機微粉末を加え十分に攪拌する。このように疎水化剤に対して無機微粉末を段階的に加えることによって疎水化度の分布を付与することができる。

本発明において疎水化度とは、以下に記載のこ

とくメタノール使用量から算出される値をいう。

即ち、200mlのビーカーに純水50mlを入れ、0.2gの試料を添加する。攪拌しながら、ビュレットから無水硫酸ナトリウムで脱水したメタノールを加え、液面上に試料がほぼ認められなくなった点を終点として要したメタノール量から下記式により疎水化度を算出する。

$$\text{疎水化度}(\%) = \frac{C}{50 + C} \times 100$$

(式中Cはメタノール使用量(cc)を表す)

上記式より、疎水化度とメタノール使用量の関係を決めると下記のごとくなる。

| 疎水化度% | メタノール使用量(cc) |
|-------|--------------|
| 0     |              |
| 10    | 5.5          |
| 20    | 17           |
| 30    | 21           |
| 40    | 33           |
| 50    | 50           |
| 60    | 75           |
| 70    | 116          |
| 80    | 200          |
| 90    | 450          |

疎水化度分布は以下のごとく求められる。

0.2gの試料を200mlのビンに純水50mlと無水硫酸ナトリウムで脱水したメタノールを疎水化度10に対応する量加え、強く1分間振り混ぜた後、1時間静置し、沈んだ試料を分離する。それを蒸発皿に移し、溶液を蒸発乾固し、デシケータ中で放冷する。蒸発乾固後の試料(g)を測定し、下記式より“ぬれ特性(%)”測定する。

$$\text{ぬれ特性}(\%) = \frac{\text{蒸発乾固後の試料}(g)}{\text{試料量 } 0.2(g)} \times 100$$

次に、疎水化度20、30・・・90に対応するメタノール量を順次使用し、上記と同様にし、ぬれ特性を測定する。疎水化度とぬれ特性の関係をグラフに表わすことによって、疎水化度分布が明確に表わされる。例えば、後述する疎水性微粒子(a)の分布が第1図に示されている。

本発明においては、ぬれ特性が100%となる疎水化度(全疎水化度という)X<sub>1</sub>(%)が、20 ≤ X<sub>1</sub> ≤ 80の範囲にあり、ぬれ特性が5%以上を示すときの疎水化度X<sub>2</sub>と全疎水化度X<sub>1</sub>との差(ΔX)が15%以上となる分布を有するように流動化剤を疎水化する。無機微粉末に、疎水化度として、このような分布を付与することにより、環境安定性、トナー飛散防止、カブリの発生防止、荷電の安定性を達成することができる。全疎水化度が20%より小さいときは高電時の荷電性が低下し、トナー飛散、カブリ等が問題となる。全疎水化度が80より大きいものは製造的に難しい。ま

た、 $\Delta X$ 大きさが15%より小さいと、荷電の安定性が得られない。

本発明の表面処理された無機微粉末をトナーに含有させるには、トナー混練時に該無機微粉末を同時に練り込んでトナー内部に均一に分散させる方法(内添)がある。また重合法によりトナーを作製する場合は、重合時に無機微粉末を加えてトナーの形成と同時に無機微粉末を取り込ませる方法等も利用できる。さらにトナー表面に無機微粉末をハイブリダイゼーションシステム、メカノフュージョンシステム等で機械的剪断力で固着させる方法も利用できる。

トナーは一般に少なくともバインダー樹脂、着色剤からなる微小粒子で、磁性キャリア粒子とともに二成分で使用するもの、トナーを非磁性一成分で使用するもの、トナー内部に磁性剤を含有させたトナー(磁性トナー)として一成分で使用するもの等存在するが、本発明に従い疎水化処理された無機微粒子はいずれのトナーにも適用できる。

疎水化剤として、ヘキサメチルジシラゼン2gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルシリカ;アエロジル#200(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃、2時間処理した。その内、20gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら、上記混合液を5分間かけて徐々に添加した。

さらに、アエロジル#200を5g加えて、3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、150℃の恒温槽で2時間加熱処理した後、解砕し、疎水化度分布が50%~70%の疎水性シリカ(a)を得た。

第1図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(b)

疎水化剤としてジメチルシリコンオイル3gをトルエン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてアエロジルP-25(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃2時間処理し

た。その内35gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間かけて徐々に添加した。さらにアエロジルP-25を15g加えて、3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、200℃の恒温槽で5時間処理した後、解砕し、疎水化度分布が30%~55%の疎水性酸化チタン(b)を得た。

第2図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(c)

疎水化剤としてハイドロジェンポリシロキサン2gをトルエン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルアルミナRX(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃、2時間処理した。その内、20gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら、上記混合液を徐々に添加した。さらにコロイダルアルミナRXを20g加えて、3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し170℃の恒温槽で5時間加熱処理した後、解砕し、疎水化度分布が2

5%~60%の疎水性アルミナ(c)を得た。

第3図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(d)

疎水化剤としてジメチルジメトキシシラン1.5gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルシリカ;アエロジル#130(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃で2時間処理した。その内、10gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間かけて徐々に添加した。添加後、コロイダルシリカ#130を5g加え、3000rpm5分間攪拌し、さらにコロイダルシリカ#130を5g加え3000rpm5分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、120℃の恒温槽で2時間加熱処理した後、溶解し、疎水化度分布が15%~55%の疎水性シリカ(d)を得た。

第4図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

500rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間で徐々に加えた。さらに3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、200℃の恒温槽で5時間処理した後、溶解し、疎水化度分布が50%~55%の疎水性酸化チタン(f)を得た。

第6図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(g)

疎水化剤としてジメチルジクロルシラン1gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルシリカ;アエロジル#130(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃で2時間処理した。その内、25gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間かけて徐々に加え、さらに3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、120℃の恒温槽で2時間処理した後、溶解し、疎水化度分布が35%~40%の疎水性

#### 疎水化処理製造例(e)

疎水化剤としてヘキサメチルジシラザン2.5gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルシリカ;アエロジル#200(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃で2時間処理した。その内25gを高速ミキサーに入れ、2500rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間かけて徐々に加え、3000rpmで10分間攪拌後120℃の恒温槽で2時間処理した後、溶解し、疎水化度分布が75%~80%の疎水性シリカ(e)を得た。

第5図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(f)

疎水化剤としてジメチルシリコーンオイル2.5gをトルエン10gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子として酸化チタン微粒子MT-150A(テイカ社製)を乾燥器で120℃で2時間処理した。その内、35gを高速ミキサーに入れ、2

シリカ(g)を得た。

第7図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 疎水化処理製造例(h)

疎水化剤としてオクタトリメトキシシラン1.2gをテトラヒドロフラン7gに溶解した混合液を準備した。

無機微粒子としてコロイダルシリカ#200(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃、2時間処理した。その内8gを高速ミキサーに入れ、2000rpmで攪拌しながら上記混合液を5分間かけて徐々に加えた。さらにアエロジル#200を17g加えて、3000rpm10分間攪拌した。ミキサーから内容物を取り出し、120℃の恒温槽で5時間処理した後、溶解し、疎水化度分布が0%~70%の疎水性シリカ(h)を得た。

第8図に疎水化度とぬれ特性の関係を示し、疎水化度分布を示した。

#### 実施例1

(トナーAの調製)

・スチレン/*n*-ブチルメタクリレート共重合樹脂 100重量部

(数平均分子量 $\overline{M}_n$ : 6300、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ : 4.2、軟化点: 132℃、ガラス転移点: 60℃)

・カーボンブラック MA#8 8重量部  
(三菱化成社製)

・オフセット防止剤 ビスコール 5重量部  
550P(三洋化成工業社製)

・荷電制御剤 ポントロン E-81 3重量部  
(オリエント化学社製)

上記の原料をヘンシェルミキサーで混合した。混合物を2軸混練押出機で混練後冷却した。

混練物を粗粉砕し、ジェット粉砕機で粉砕し、風力分級機により分級し、4~20 $\mu$ m(平均粒径9.5 $\mu$ m)のトナーを得た。上記のトナー100重量部に疎水性微粒子(a)0.2重量部を加え、ヘンシェル混合機中1200rpmで1分間混合処理した(得られたトナーをトナーAとする)

(キャリアの製造)

(トナーBの調製)

・ポリエステル樹脂 100重量部  
(数平均分子量 $\overline{M}_n$ : 4800、

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ : 2.8、軟化点101℃、ガラス転移点63℃)

・網アトロシアニン顔料 Lionol 3重量部  
Blue FG-7350

(東洋インキ製造社製)  
・荷電制御剤 ポントロン E-84 2重量部  
(オリエント化学社製)

上記の原料を実施例1のトナーAと同様な方法で処理し、5~25 $\mu$ m(平均粒径10.3 $\mu$ m)のトナーを得た。上記トナー100重量部に疎水性微粒子(b)1重量部と疎水性シリカR-974(日本アエロジル社製)0.2重量部を加えヘンシェル混合機中1200rpmで1分間混合処理した(得られたトナーをトナーBとする)

(キャリアの製造)

スチレン/*n*-ブチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレート/メタクリル酸から成る

成分

・ポリエステル樹脂 100重量部

(AV23、OHV40、

軟化点123℃、ガラス転移点67℃)

・Fe-2n系フレイト微粒子 500重量部  
MFP-2(TDK社製)

・カーボンブラック MA#8 2重量部  
(三菱化成社製)

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分混合した。次いで、混合物をシリンドラ180℃、シリンドラヘッド部170℃に設定した押し出し混練機を用いて、熔融、混練した。混練物を冷却後、粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕した。粉砕物を分級機を用いて分級し、平均粒径60 $\mu$ mのバインダー型キャリア[1]を得た。

(現像剤評価)

トナーA36gをキャリア564gと混合し、二成分現像剤を調製し、帯電性、環境性テスト、耐刷擦テストに供した。

#### 実施例2

スチレン-アクリル系共重合体(1.5:7:1.0:0.5)80重量部とブチル化メラミン樹脂20重量部をトルエンで希釈し、固形比2%のスチレン-アクリル樹脂溶液を調合した。芯材として純結フレイト粉(F-300:パウダーテック社製平均粒径50 $\mu$ m)を用いてスピラコート(岡田精工社製)により、芯材に対して顔料液を3.0重量%の被覆ができるようにスプレーでコート乾燥した。

その後140℃で3時間硬化させ、さらに170℃で4時間で熱処理させ、電気抵抗値が4.3 $\times 10^{14}\Omega$ cmの熱硬化性アクリルコートキャリア[2]を得た。

(現像剤評価)

トナーB48gをキャリア552gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 実施例3

(トナーCの調製)

・スチレン/*n*-ブチルメタクリレート共重合樹脂 100重量部

(数平均分子量  $M_n$ : 4500、

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ : 60、軟化点 121

°C、ガラス転移点 60°C)

・カーボンブラック MA#8 8重量部  
(三菱化成社製)

・オフセット防止剤 ビスコール 5重量部  
550P(三洋化成工業社製)

・荷電制御剤 ポントロン N-01 3重量部  
(オリエント化学社製)

上記の原料を実施例1と同様な方法で処理し、  
5~25 $\mu$ m(平均粒径 11.3 $\mu$ m)のトナーを得た。

上記のトナー 100重量部に疎水性粒子(d)0.1重量部を加え、ヘンシェル混合機中 1200rpmで1分間混合処理した(得られたトナーをトナーCとする)

(現像剤評価)

トナーC 36gを実施例1において調製したキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

でトナーを調製した。得られたトナーをトナーIとする。

(現像剤評価)

トナーI 36gを実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 比較例1

実施例3のトナーC 100重量部に疎水性微粒子(e)0.1重量部を加え、実施例1と同様な方法でトナーを調製した。得られたトナーをトナーFとする。

(現像剤評価)

トナーF 36gを実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 比較例2

実施例1のトナーA 100重量部に疎水性微粒子(f)1重量部を加え、実施例1と同様な方法でトナーを調製した。得られたトナーをトナーGとする。

#### 実施例4

実施例3のトナーC 100重量部に疎水性微粒子(c)0.5重量部を加え実施例1と同様な方法で混合処理した。得られたトナーをトナーDとする。

(現像剤評価)

トナーD 36gを実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 実施例5

実施例1のトナーA 100重量部に疎水性微粒子(d)0.1重量部を加え、実施例1と同様な方法で混合処理した。得られたトナーをトナーEとする。

(現像剤評価)

トナーE 36gと実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 実施例6

実施例1のトナーA 100重量部に疎水性微粒子(h)0.2重量部を加え、実施例1と同様な方法

(現像剤評価)

トナーG 36gと実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 比較例3

実施例1のトナーA 100重量部に疎水性微粒子(g)0.2重量部を加え、実施例1と同様な方法でトナーを調製した。得られたトナーをトナーHとする。

(現像剤評価)

トナーH 36gと実施例1のキャリア[1]564gと混合し、二成分現像剤を調製し、実施例1と同様な評価に供した。

#### 帯電立ち上がり性の評価

キャリア[1]とトナー(a)~(h)とから、トナー混合比2重量%に調製した現像剤を用い、電子写真学会誌、第27巻、第3号(1988)、「現像剤帯電速度の決定」に記載されている方法により、現像剤混合時間における帯電量( $q$ )を測定した。

特開平4-204750 (9)

その測定データをもとに、 $\log(qa-q)$ と $t$ との関係を第9図に示した。ここで $qa$ は飽和(あるいは最大)帯電量を示す。

図中、 $\circ$ は、トナー(A)~(E)、(J)とから得られた平均値を、 $\cdot$ はトナー(F)~(H)とから得られた平均値を示してある。

$\log(qa-q)$ は時間 $t$ に対して、直線性を示し、その傾きで帯電立ち上がり速度の大小を表すことができる。直線の傾きが急な程帯電の立ち上がりが速いことを示す。

環境安定性測定

温度25℃で湿度50%、湿度10℃で湿度30%、温度35℃で湿度85%の帯電量変化を調べた。結果を第10図に示した。

実施例では帯電量の変化幅が少ないのに対して、比較例は変化幅が大きく、特に比較例4は、温度35℃、湿度85%の環境で帯電量が低下し、トナー飛散が発生した。

耐刷テスト

実施例1、5及び比較例2~4をEP-870

2(ミノルタカメラ社製)を用い、実施例3、4及び比較例1をEP-4300(ミノルタカメラ社製)を用い、実施例2については、EP-5502(ミノルタカメラ社製)の定着器をオイル塗布タイプに改造し、それぞれ40万枚の耐刷テストを行なった。このときの帯電量と画質(トナー飛散)について評価した。トナー飛散は目視で観察し、以下のごとくランク付けを行なった。

○:ほとんどトナー飛散が認められない。

△:若干トナー飛散が認められる。

(実用上使用可)

×:トナー飛散が多く、複写機内の汚れがひど

い(実用上使用不可)

以上の評価結果を表1に示した。

表 1

| 耐刷性   | 初 期                        |           | 10万枚                       |           | 20万枚                       |           | 30万枚                       |           | 40万枚                       |           |
|-------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|       | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | トナー<br>飛散 | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | トナー<br>飛散 | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | トナー<br>飛散 | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | トナー<br>飛散 | 帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | トナー<br>飛散 |
| 実施例 1 | -16.9                      | ○         | -16.7                      | ○         | -16.8                      | ○         | -16.6                      | ○         | -16.5                      | ○         |
| 実施例 2 | -13.1                      | ○         | -13.3                      | ○         | -13.1                      | ○         | -13.2                      | ○         | -13.3                      | ○         |
| 実施例 3 | +15.0                      | ○         | +15.1                      | ○         | +15.2                      | ○         | +15.1                      | ○         | +15.1                      | ○         |
| 実施例 4 | +14.2                      | ○         | +14.0                      | ○         | +14.1                      | ○         | +14.1                      | ○         | +14.3                      | ○         |
| 実施例 5 | -14.3                      | ○         | -14.4                      | ○         | -14.2                      | ○         | -14.3                      | ○         | -14.3                      | ○         |
| 実施例 6 | -14.7                      | ○         | -13.3                      | ○         | -11.5                      | ○         | -10.3                      | △         | -9.1                       | △         |
| 比較例 1 | +15.9                      | ○         | +12.3                      | ○         | +10.3                      | △         | +8.7                       | ×         | -                          | -         |
| 比較例 2 | -14.3                      | ○         | -11.1                      | ○         | -8.2                       | ×         | -                          | -         | -                          | -         |
| 比較例 3 | -13.4                      | ○         | -10.1                      | △         | -7.5                       | ×         | -                          | -         | -                          | -         |

発明の効果

本発明により、疎水化度分布を有する無機微粒子をトナーに添加することにより、トナー流動性、帯電立ち上がり、帯電均一性、静電安定性に優れたトナーを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第8図は疎水化度分布を示す図である。

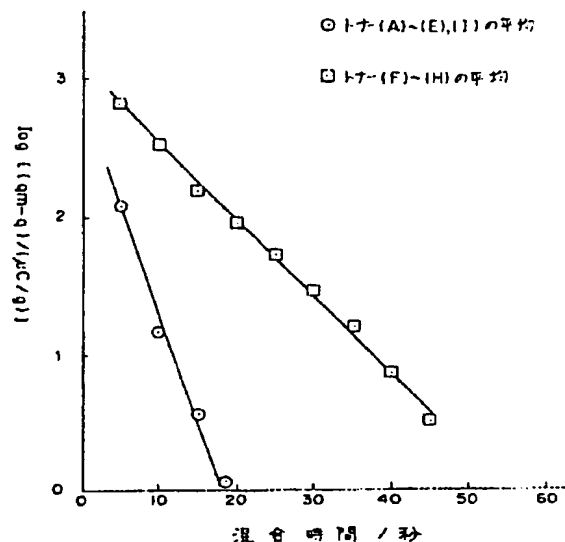
第9図は帯電の立ち上がり性を示す図である。

第10図は、静電安定性を示す図である。

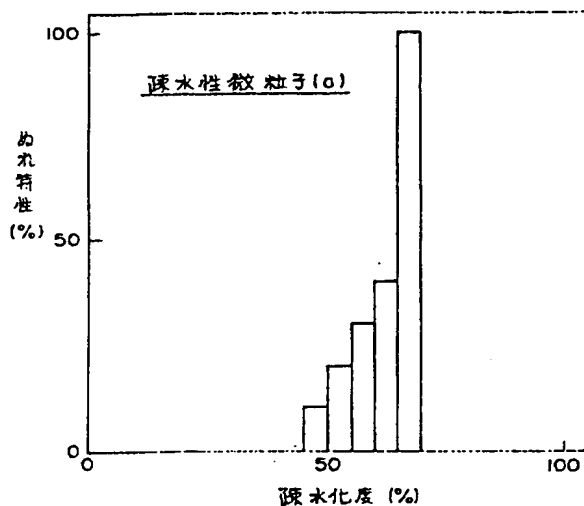
特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 義 (ほか1名)

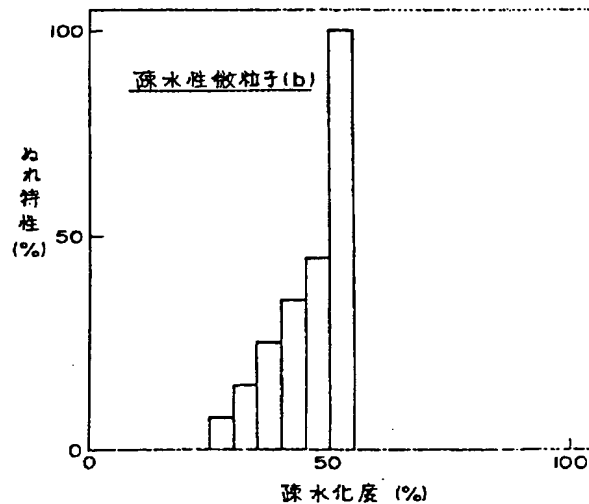
第9図



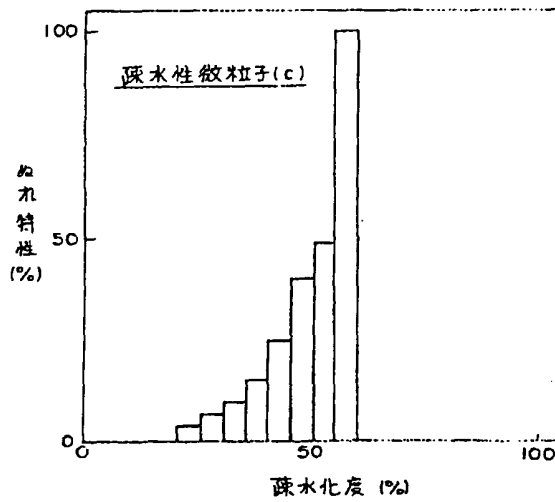
第1図



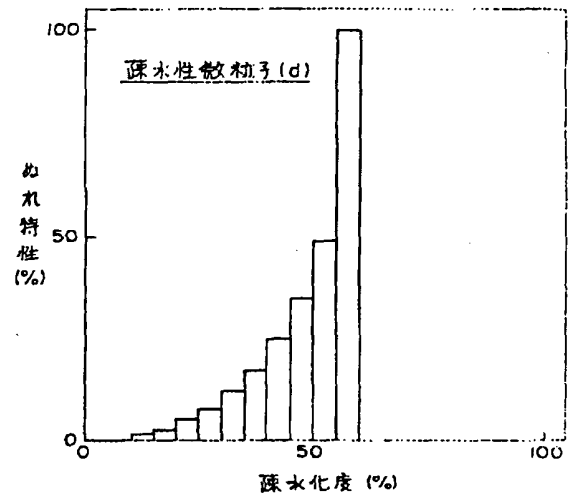
第2図



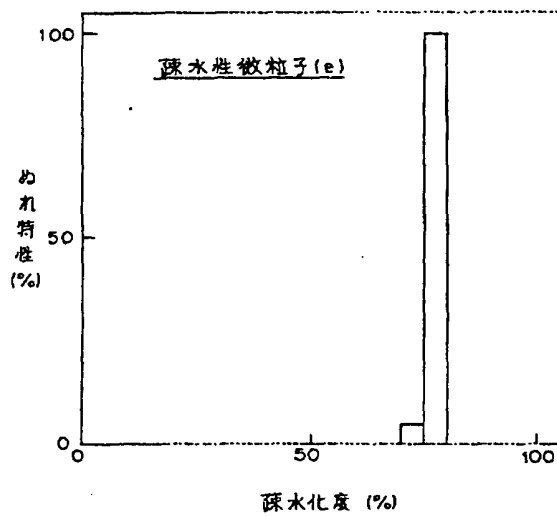
第 3 図



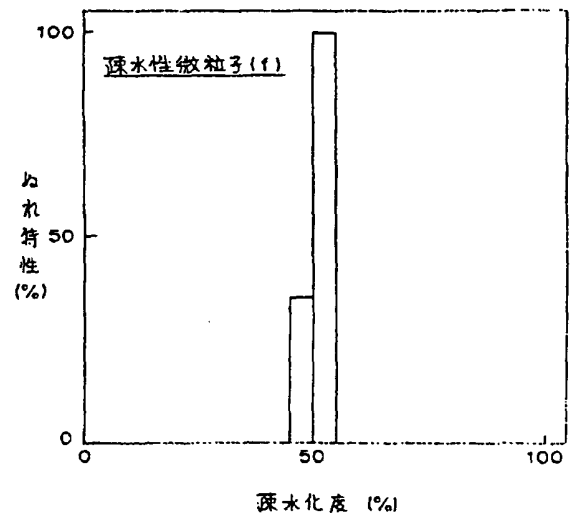
第 4 図



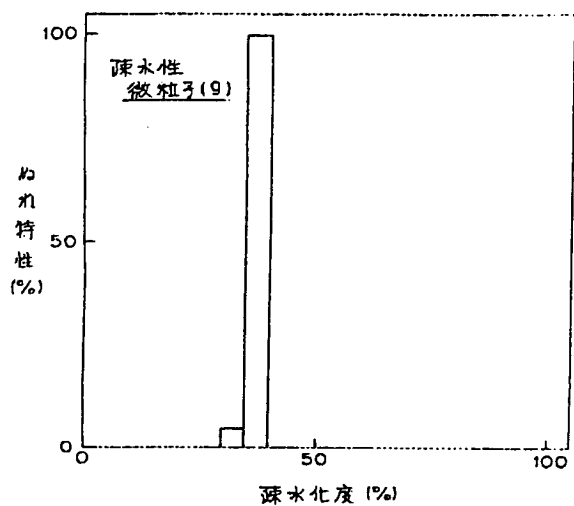
第 5 図



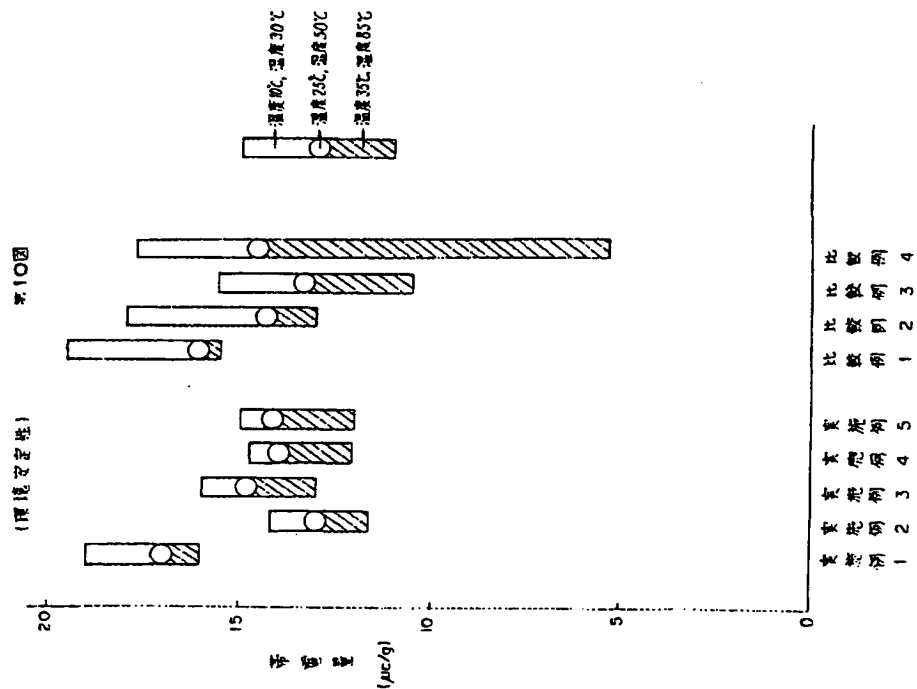
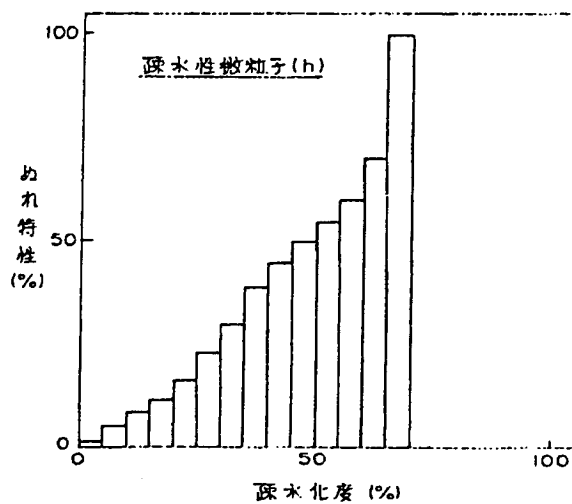
第 6 図



第7図



第8図



特開平4-204750

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成11年(1999)12月10日

【公開番号】特開平4-204750  
【公開日】平成4年(1992)7月27日  
【年通号数】公開特許公報4-2048  
【出願番号】特願平2-337541  
【国際特許分類第6版】  
G03G 9/08  
【F1】  
G03G 9/08 374

## 手続補正書

平成 9 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官様

1. 事件の概要

平成02年特許願第337541号



2. 補正をする者

特許との関係 特許出願人

名称 ミノルタ株式会社

平成6年7月20日現在特許出願人(一部)

3. 代理人

住所 〒540  
大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル  
青山特許事務所  
電話(06)649-1261  
FAX (06)649-0381

氏名 丹波士 (6214) 青山 誠



4. 補正対象発明

明細書

5. 補正対象項目名

「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1)特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2)明細書、第14頁、下から第10行に「5%以上」とあるのを、「5%」と訂正する。

(3)同、第17頁、第12～13行に「脱水化度分布が50%～70%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が50%～70%で $\Delta X$ が20%の」と訂正する。

(4)同、第18頁、第6～7行に「脱水化度分布が30%～55%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が30%～55%で $\Delta X$ が25%の」と訂正する。

(5)同、第18頁、最下行～第19頁、第1行に「脱水化度分布が25%～60%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が25%～60%で $\Delta X$ が35%の」と訂正する。

(6)同、第19頁、下から第4～3行に「脱水化度分布が15%～55%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が15%～55%で $\Delta X$ が40%の」と訂正する。

(7)同、第20頁、第11行に「脱水化度分布が75%～80%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が75%～80%で $\Delta X$ が5%の」と訂正する。

(8)同、第21頁、第4～5行に「脱水化度分布が50%～55%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が50%～55%で $\Delta X$ が5%の」と訂正する。

(9)同、第21頁、最下行に「脱水化度分布が35%～40%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が35%～40%で $\Delta X$ が5%の」と訂正する。

(10)同、第22頁、下から第8～5行に「脱水化度分布が0%～70%の」とあるのを、「脱水化度分布( $X_2-X_1$ )が0%～70%で $\Delta X$ が70%の」と訂正する。

以上

【附 図】

特許請求の範囲

1. 無機微粒子を分散してなるトナーにおいて、この無機微粒子が脱水化剤で処理された脱水性無機微粒子であり、且つこの脱水性無機微粒子が脱水化度分布を有することを特徴とする非電荷型黒色用トナー。

2. 脱水性無機微粒子は、われ特性が100%となる脱水化度である全脱水化度 $X_1$ (%)が20%~80%の範囲にあり、われ特性が5%となるときの脱水化度 $X_2$ (%)と全脱水化度 $X_1$ との差( $\Delta X$ )が15%以上の値を有する脱水化度分布を有することを特徴とする請求項1記載の非電荷型黒色用トナー。

**ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER**

Patent Number: JP4204750  
Publication date: 1992-07-27  
Inventor(s): MACHIDA JUNJI; others: 02  
Applicant(s): MINOLTA CAMERA CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP4204750  
Application Number: JP19900337541 19901130  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP3123076B2

---

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain a toner excellent in toner fluidity, electrification rising, electrification uniformity and environmental stability by incorporating developer inorg. fine particles having hydrophobicity distribution.  
**CONSTITUTION:**Inorg. fine particles subjected to surface treatment with a hydrophobe so that the particles have a hydrophobicity distribution are incorporated into the toner. The org. particles are silicon dioxide (anhydride), aluminum silicate, zinc oxide, etc., or mixture of these produced by dry or wet method. As for the hydrophobe, various kinds of coupling agents such as silane type, titanate type, aluminum type, zircoaluminate type, silicone oil, etc., can be used. Thereby, the obtd. toner has excellent toner fluidity, electrification rising, electrification uniformity and environmental stability of charges.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2